



국산 프로폴리스의 고부가치 향상을 위한 다양한 제품개발

주관기업 : 가보농산(주)김 희 성 대표
 위탁연구기관 : 한국식품개발연구원(본협회부회장)

제1장 서론

꿀벌이 식물의 수목 및 꽃순의 수액을 벌집으로 물어와 자신이 분비하는 타액과 효소로 혼합하여 만드는 물질이 바로 프로폴리스다. 꿀벌은 물질을 벌집 입구에 발라 외부로부터 박테리아나 바이러스가 침입하는 것을 저지하며, 또한 벌집의 찢어진 틈새를 막아 빗물이나 바람의 유입을 막는 등 벌집을 지키기 위해서 사용한다. 프로폴리스는 벌집 내부의 소독과 살균작용을 하여 벌집 안을 무균 상태로 유지시켜주며 안에 있는 유충을 보호해주는 흑갈색의 물질이다. 프로폴리스(propolis)라는 말은 그리스 어원에서 유래된 것으로 꿀벌들이 벌집 입구에 프로폴리스를 이용하여 벽을 쌓는다는 의미에서 유래되었다.

프로폴리스는 현재 암, 당뇨병, 피부질환, 화상, 관절염 및 숙치 제거 등에 효과가 있는 것으로 알려져 있으며 특히 항바이러스 작용에 관심이 높아지고 있다. 프로폴리스는 수지 및 방향유가 50%, 밀납 30%, 정유 10%, 화분 5%, 기타 성분 5%로 구성되어 있는 복합물질로서 프로폴리스의 주요 화학성분은 플라보노이드 화합물로 알려져 있다. 문헌을 보면 지역과 수종에 따라 다소 차이는 있지만 많은 종류의 페놀(phenol) 화합물을 동정하였고, 항균 작용을 나타내는 성분중 하나가 프로폴리스에서 분리한 피노셉브린(pinocembrin(5,7-dihydroxyflavone))임을 보고한 바 있다. 이와 같은 프로폴리스의 여러 가지 가능성은 모두 프로폴리스 중에 함유되어 있는 플라보노이드에서 유래되는 것으로 알려져 있다.

이는 일반적으로 식물체에서 얻는 플라보노이드는 당류와 결합된 글리코사이드(glycosides, 다당류)의 형태로 존재하는 반면 프로폴리스에 함유되어 있는 플라보노이드는 구조상 당류와 결합되어 있지 않은 것으로 알려져 있는데, 이것은 꿀벌이 프로폴리스를 채집하는 과정 중에 타액을 섞게 되며 타액 중에 β -glucosidase가 플라보노이드 glycosides를 aglicones으로 가수분해하기 때문이고 이를 통해 프로폴리스의 약리학적 특성이 증진된다고 하였다. 프로폴리스의 약리 작용에 대한 보고로는 항암 작

용, 항종양 작용, 항보체 활성화, 간세포 보호 효과등이 있다.

이와 같은 많은 기능성을 가진 플라보노이드를 함유한 프로폴리스는 훌륭한 가공 식품 재료가 될 수 있음에도 불구하고 우리나라에서의 활용도는 극히 부진한 실정이다. 프로폴리스를 이용한 제품은 국내에서는 거의 생산되지 않고 있는 실정이고 외국의 경우에도 일본, 미국, 브라질, 호주, 유럽 등 몇몇 국가에서만 생산을 하고 있으나 최근에 우리나라에서는 이들 제품이 수입되어 고가로 판매되고 있다. 우리나라 국민들의 건강에 관한 관심이 매우 높다는 점을 감안할 때 앞으로 프로폴리스 제품의 수입량은 급속히 증가할 것으로 보인다.

우리나라에서는 1995년에 프로폴리스 식품이 식품공전에 등재되어 건강보조식품으로 사용할 수 있도록 허가되었다. 그러나 식품공전상의 건강보조식품이 되기 위해서는 제품의 형태가 캡슐이나 정제 등이 될 수밖에 없어 제품의 다양화를 이루기가 어려운 문제가 있다. 또 앞에서 언급한 바와 같이 프로폴리스는 채취 지역에 따라 구성 성분의 차이가 있어 화학적, 기능적 특성이 서로 다를 것으로 생각되나 우리나라에서는 아직 이에 관한 연구가 미진한 실정이다.

프로폴리스가 식품 소재로 이용되기 위해서는 우선 프로폴리스 중의 밀납 성분을 제거하여야 하며, 또한 기타 이물질을 제거하여 고순도의 프로폴리스 추출물을 얻는 것이 필요하다. 따라서 프로폴리스로부터 유용성분만을 분리해 낼 수 있는 최적 추출조건 확립이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 국내산 프로폴리스의 화학적 특성을 외국산 프로폴리스와 함께 비교해가며 프로폴리스의 추출물 제조를 위한 최적 조건을 확립하고 프로폴리스를 이용한 제품을 개발하기로 하였다.

제2장 재료 및 방법

제1절 프로폴리스의 최적 추출 조건

1. 시료 전처리

본 시험에 시료는 프로폴리스원괴를 -20°C 에 2시간

이상 냉동시킨 다음 이물질 제거 및 조분쇄하여 20mesh의 체를 통과시켜 사용하였다.

2. 추출 조건 선정 실험

프로폴리스의 추출 용매는 식품공전의 프로폴리스 식품의 제조 가공기준인 [추출 용매는 물 또는 주정 또는 이들의 혼합물로 추출한 것]의 항목에 의거 원료로부터 프로폴리스 추출물을 제조함에 있어 추출 용매로 물과 에탄올(95% 주정)을 사용하였다. 선정된 용매를 농도별로 추출하여 적정 시간과 용매량을 선정하는 실험을 실시하였다.

제2절 프로폴리스의 추출액 및 농축액 제조

프로폴리스의 추출 조건에 따른 추출액과 농축액을 제조하고 이에 함유되어 있는 플라보노이드 함량과 수율을 측정하였다.

1. 플라보노이드 함량 분석

가. 총플라보노이드 함량 분석

프로폴리스의 주요 구성 성분이 페놀성 화합물의 대부분을 차지하는 총 플라보노이드의 함량은 식품공전에 따라 추출액(프로폴리스 추출물로 약 60~100mg에 상당하는 양)을 칭량하고 90% 에탄올 20ml를 가해 용해, 원심분리(3000rpm, 10min)하였다. 상등액만 취하고 잔류물은 다시 80% 에탄올을 사용하여 전량 50ml로 해서 시험용액으로 하였다.

시험 용액 0.5ml를 시험관에 취하고 에탄올 1.5ml, 10% 질산알루미늄용액 0.1ml, 1M 초산갈륨용액 0.1ml, 물 2.8ml를 가하여 충분히 교반하였다. 이를 실온에서 40분간 정치후 액층을 10mm cell를 사용하여 415nm에서 흡광도를 측정하였다.

시료의 blank는 상기 조작중 질산알루미늄용액 대신 물 0.1ml를 가한 것을 흡광도차로 이용하여 퀘세틴(Quercetin)으로 작성한 검량선에 의거 총 플라보노이드 a ma/ml를 산출하였다.

아래 계산식에 의해 총 플라보노이드 함량을 구하였다.

$$\text{총플라보노이드 함량(w/w\% 또는 w/v\%)} \\ = a \text{ mg/ml} \times \frac{50\text{ml}}{\text{검체의 채취량(g 또는 ml)} \times 1,000(\text{mg})} \times 100$$

나. HPLC에 의한 플라보노이드 성분분석

프로폴리스 추출물을 일정량 희석하고 그 용액을 0.45 μ m의 멤브레인 필터로 여과하여 여과액 5 μ l를 액체 크로마토 그래피에 걸었을 때, 크로마토그래피 상단에 표준시약과 동일한 유지시간의 피크가 있는

것으로 계산하였다. 실험에 사용하였던 표준 시약은 p-hydroxy acid, caffeic acid, p-coumaric acid, benzoic acid, ferulic acid, cinnamic acid 이다.

2. 수율 측정 방법

추출 조건에 따른 제조된 추출액의 수율은 함량이 구해진 라운드 플라스크에 100g 정확히 칭량하고 이를 감압 농축을 해 용매를 완전히 제거하였다. 이를 105 $^{\circ}$ C dry oven에 넣고 함량이 나올때까지 건조, 방냉, 칭량을 반복하였다. 전후 차이가 0.3mg 이하가 날 때를 함량으로 하여 아래와 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{수율(\%)} = \frac{A-B}{S(g)} \times 100$$

A : 건조후 수기와 시료 함유된 수기의 함량

B : 건조전 빈 수기의 함량

S : 채취한 시료의 무게(g)

제3절 프로폴리스 숙취해소 음료의 제조

프로폴리스 숙취해소 음료를 제조하기 위해 프로폴리스 농축액 40° brix를 사용하였으며 오리나무와 구기자, 오미자, 영지 및 매실은 분말이 아닌 액상의 농축액을 사용하였다. 음료 제조 공정은 아래 Figure 1과 같다.

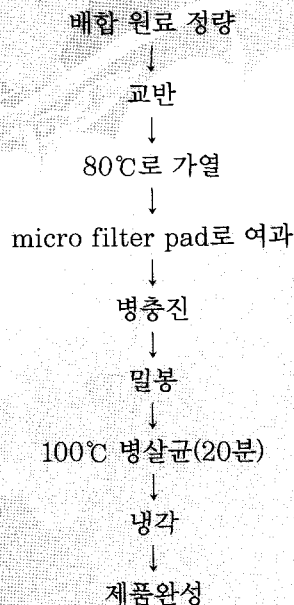


Fig.1 프로폴리스 숙취해소 음료 제조 공정



제4절 프로폴리스 음료의 알콜대사에 미치는 효능 시험

흰쥐에서 혈중 알콜 분해율을 측정하기 위하여 일반 시중에 판매되고 있는 술을 이용하여 급성 주정 중독을 유발시켰다. 급성 알콜 중독량은 제충 kg당 4g 으로서 본 시험에서는 흰쥐의 체중을 기준으로 투여하였다. 또 쥐에게 섭취시킨 알콜을 우리가 쉽게 접하는 40%의 에칠알콜(500ml)로 사용하였다. 숙취 해소 음료섭취는 주정투여 후 30분 후에 경구 투여하였다.

1. 채혈 및 분석 방법

가. 채혈시간

알콜을 흰쥐의 중량에 따라 경구투여한 후 60분, 120분, 180분, 270분, 360분에 일정 간격으로 안구 채혈하였다.

나. 채혈방법

흰쥐의 안와정맥총(orbital plexus)으로부터 항응고제가 첨가된 모세관 튜브(heparinized microcapillary tube)를 이용하여 1회에 약 1ml씩 채혈하여 항응고제(Ethylendiamine-tetraacetic Acid Disodiumsalt)가 첨가되어 있는 1.5ml eppendorf tube에 넣고 항응고제가 용해되도록 교반하여 주었다. 이를 냉장 보관한 후 원심분리(5,000rpm, 10분)하여 혈청만 따로 채취하여 분석하였다.

다. 혈중 알콜분석

분석기기(Ethanol assay kit(332-UV, Sigma Co)를 이용하여 녹십자의료재단 임상병리연구실에서 분석하였다.

제5절 키토프로폴리스 제조시험

연질캡슐 제조를 위한 유동성 시험으로 축액의 유동성을 확보하기 위하여 농축액과 분말건조물(프로폴리스와 키토산분말 1:1 혼합)과의 혼합비율을 0.5:1.0, 1:1, 1.5:1.0, 2:1의 비율로 혼합하여 실온에서 초음파 처리하여 2분 후 용해도를 비교시험 하였다.

연질캡슐의 내용물 성분 배합비 조정시험을 위하여 농축액과 분말에 키토산과 향산제로서 비타민E와 야자유 등을 사용하여 제조시험하였다.

연질캡슐 기제의 성분배합으로는 젤라틴과 글리세린 및 D-솔비톨, 에틸바닐린 등과 함께 황색색소 등 첨가물을 사용하여 배합시험하였다.

제6절 프로폴리스 목캔디 제조시험

프로폴리스를 첨가한 목캔디를 제조하기 위하여 캔디의 제조공정에 맞게 예비시험을 거쳐 배합비 조정

시험을 수행하였다.

제7절 프로폴리스 비누 제조시험

본시험은 순비누분에 프로폴리스 추출액(50° brix)을 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9%를 첨가하여 기계내림법으로 비누를 제조한 후 각각 제조된 비누를 물에 10% 녹인 후 실온에서 24시간 방치 후 갈변정도를 비교하였으며, 이와는 별도로 미용비누의 배합으로 식물성 소지를 95% 첨가하고 나머지 벌꿀과 실크 및 스쿠알렌을 첨가하여 배합 시험하였다.

제8절 프로폴리스치약 제조시험

프로폴리스치약의 제조는 주성분으로 침강탄산칼슘과 아민카프론산 및 인산일수소칼륨과 함께 알란토인클로로히드록시알루미늄 및 침강실리카를 사용하여 배합시험하였다. 여기에 기재로는 디-솔비톨액과 농축글리세린, 라우릴황산나트륨을 사용하였다. 치약의 일반적인 보존제로는 파라옥시안식향산메틸과 안식향산프로필을 사용하였으며 첨가제로서 프로폴리스 농축시험품과 자일리톨을 첨가하였다. 부형제로는 카르복시메칠셀룰로스나트륨과 카라기난 및 죽염, 비타민C를 사용하였다. 착향제는 스피아민트오일과 후레수민트오일을 첨가하였다.

제9절 여성용 세정제 제조시험

프로폴리스를 이용한 여성용세정제 제조를 위하여 프로폴리스와 같이 폴리페놀계통의 플라보노이드가 다량 함유된 녹차추출물을 혼합 사용하므로써 항균활성에 대한 상승효과를 높이고자 하였다. 프로폴리스추출물(30° brix)과 녹차추출물(15brix)을 각각 0.3, 0.5, 0.8, 1%를 첨가하고 프리페놀을 사용하여 배합비 조정시험을 수행하여 항균과 피부의 트러블 방지를 위해 시험하였다.

기타 부형제를 호모믹서(5,000rpm)를 이용하여 교반 및 혼합하였다.

제10절 각종 제품의 포장디자인 설정시험

포장디자인의 시험은 각 제품의 특성에 맞게 개발하였다. 즉 키토프로폴리스는 연질캡슐로 포장디자인을 수행하였으며, 목캔디는 비닐날개 포장으로 개별 포장디자인 한 후 다시 6×9cm의 크기로 디자인포장하였다. 치약은 튜브타입으로 충전한 다음 지관포장 디자인을 하였다. 크림과 비누도 제품의 특성에 맞게 고급포장디자인으로 수행하였다.

-다음호에 계속-